

# Über Derivate des 5-Nitro Eugenols und nitrierte Methoxybenzoesäuren

von

**Alfons Klemenc.**

Aus dem I. chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1912.)

Die folgenden Versuche wurden als Fortsetzung der Arbeit von Wegscheider und Klemenc<sup>1</sup> angestellt, um die Kenntnis der nitrierten Methoxybenzoesäuren und der Verseifbarkeit ihrer Methoxygruppen zu erweitern.

Ausgegangen wurde von der Oxydation des 5-Nitro Eugenols.

Die Seitenketten aromatischer Verbindungen werden mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung fast immer bis auf den letzten am Kern sitzenden Kohlenstoff, der zur Carboxylgruppe oxydiert wird, aboxydiert. Auch andere Oxydationsmittel wirken ähnlich. Die Länge der Seitenkette ist nicht maßgebend.<sup>2</sup> Selten ist der Fall, daß Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung am endständigen Kohlenstoff oxydiert;<sup>3</sup> öfters gelingt es bei Anwendung stark verdünnter Salpetersäure als Oxydationsmittel.<sup>4</sup> Tieman und seine Schüler<sup>5</sup> fanden

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 377 (1911).

<sup>2</sup> Kelbe, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 16, 620 (1883); Seelig, Org. Reak. und Reag., p. 204.

<sup>3</sup> Widman und Bladin, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 19, 588 (1886).

<sup>4</sup> v. Gerichten, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 9, 365 (1878); Claus und Wiemel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 13, 905 (1880); Kelbe,<sup>2</sup>

<sup>5</sup> Tieman und Nagai, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 10, 202 (1879); 24, 2883 (1891).

endlich als erste, daß Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette nur an Stelle der Doppelbindung oxydiert, wodurch Seitenketten teilweise erhalten bleiben. Dieses wird damit erklärt, daß an die doppelte Bindung zwei Hydroxylgruppen addiert werden und die weitere Oxydation erleichtert hier zu Ende geht.<sup>1</sup> Tieman<sup>2</sup> gelang es dann tatsächlich, bei der Oxydation des Safrols mit Permanganat die intermediäre Gruppe  $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$  nachzuweisen.

So erhielt man bei der Oxydation des Acetyleneugens in essigsaurer Lösung Homovanillinsäure neben Vanillinsäure. Weselsky und Benedikt<sup>3</sup> oxydierten ebenfalls in essigsaurer Lösung das 5-Nitroacetyleneugenol und erhielten ausschließlich die 5-Nitrovanillinsäure und nicht, wie zu erwarten war, auch die 5-Nitrohomovanillinsäure. Diese Oxydationsversuche habe ich wiederholt; es hat sich dabei folgendes ergeben. Wird die Oxydation des 5-Nitroacetyleneugens in schwach essigsaurer Lösung ausgeführt, so erhält man ein Gemisch von viel 5-Nitrohomovanillinsäure und wenig 5-Nitrovanillinsäure; bei größerer Konzentration der Essigsäure bildet sich immer mehr Nitrovanillinsäure, in stark essigsaurer Lösung endlich muß sich, wie aus den Versuchen von Weselsky und Benedikt gefolgert werden kann, nur 5-Nitrovanillinsäure bilden. Man kann deshalb sagen, in stark essigsaurer und in alkalischer Lösung oxydiert Kaliumpermanganat in ähnlicher Weise.

Nitrierte Phenoläther nähern sich in ihrem Verhalten gegen Alkalien den Säuren, d. h. manche werden von diesen zum Phenol verseift.<sup>4</sup> Gelingt die Verseifung mit Alkalien nur langsam, gelingt sie, wie hier gezeigt wird, leicht beim Kochen mit Anilin. Die meisten Nitrophenoläther mit leicht beweglichem Alkyl sind am Äther diorthosubstituiert. Die 5-Nitroveratrum-

---

<sup>1</sup> Vgl. Wagner, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 21, 1238 (1888).

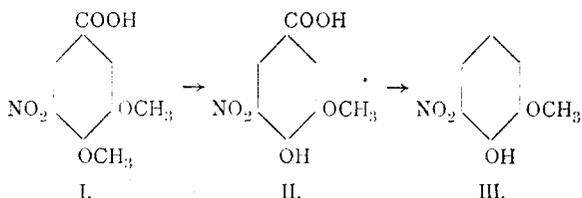
<sup>2</sup> Tieman und Nagai, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 10, 202 (1879); 24, 2883 (1891).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 392 (1882).

<sup>4</sup> Vgl. Wegscheider und Klemenc, Monatshefte für Chemie, 32, 377 (1911).

säure I hat eine solche Methoxygruppe, es war daher zu erwarten, daß sich diese gegen Anilin und Alkalien ähnlich verhalten wird. Die Versuche haben diese Überlegung bestätigt.

Wird auf die 5-Nitroveratrumsäure siedendes Anilin  $\frac{1}{2}$  Stunde einwirken gelassen, so hat sie sich bereits vollständig unter Entmethylierung in die 5-Nitrovanillinsäure II umgewandelt. In bedeutend geringerem Grad wirkt Anilin auf letztere unter Bildung des bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannten 6-Nitroguajakols III, Kohlensäure abspaltend ein.



Die Entmethylierung durch Anilin bei der 5-Nitroveratrumsäure ist analog wie bei der 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure.

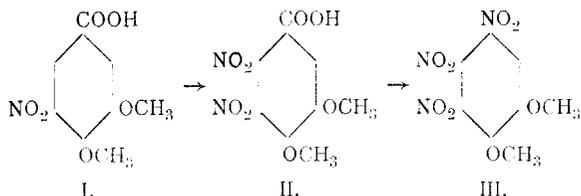
Wird die 5-Nitroveratrumsäure mit starker Kalilauge gekocht, so tritt, wenn auch langsamer, ebenfalls eine Verseifung der Methoxylgruppen ein.

Die Konstitution der 5-Nitrovanillinsäure ist dadurch gegeben, daß sie identisch ist mit der 5-Nitrovanillinsäure, welche schon mehrere Autoren dargestellt haben. Die des 6-Nitroguajakols ergibt sich aus seiner Bildungsweise von der 5-Nitroveratrumsäure über die 5-Nitrovanillinsäure.

Die 5-Nitroveratrumsäure und ihr Methylester wurden einer energischen Nitrierung unterworfen. Auch hier zeigte sich, daß veresterte Carboxyle gegen Abspaltung bei Nitrierungen sehr beständig sind.<sup>1</sup> Der Methylester läßt sich mit rauchender Salpetersäure leicht ohne Nebenprodukte zum 5,6-Dinitroveratrumsäuremethylester nitrieren. Die Säure I hingegen gibt, in gleicher Weise behandelt, neben der 5,6-Dinitroveratrumsäure II, immer ein in Alkali unlösliches Produkt, das durch Kohlensäureabspaltung entsteht und als 3,4,5-Trinitroveratrol III

<sup>1</sup> Vgl. Wegscheider und Klemenc, Monatshefte für Chemie, 31, 711 (1910).

erkannt worden ist. Die Bildung dieses Trinitroveratrols ist für die Konstitution der entstandenen Dinitrosäure maßgebend.



Während es also gelingt, die 5-Nitroveratrylsäure weiter zu nitrieren, ist es auffallend, daß die 6-Nitroveratrylsäure nicht ohne Kohlensäureabspaltung weiter nitriert werden kann.<sup>1</sup> Der Grund liegt wohl darin, daß im Fall der 5-Nitroveratrylsäure nur eine Orthostellung zum Carboxyl nach der Nitrierung zur Dinitrosäure substituiert ist, während bei der 6-Nitroveratrylsäure die zweite Nitrogruppe nach Stellung 2 geht;<sup>2</sup> es sind daher beide Orthostellungen zur Carboxylgruppe besetzt und, wie bekannt, ist sie dann leicht abspaltbar.

Der 5,6-Dinitroveratrylsäuremethyl ester verhält sich bei der Verseifung wie der Ester einer zweibasischen Säure. Wird mit 1 Mol Kalilauge verseift, so bildet sich die 5,6-Dinitroveratrylsäure; die Verseifung mit mehr als 2 Mol gibt die 5,6-Dinitrovanillinsäure.

Die 5,6-Dinitrovanillinsäure bildet sich sowohl aus der 5,6-Dinitroveratrylsäure als auch aus dessen Ester. Nachdem es sich schon zum wiederholten Male gezeigt hat, daß diortho-substituierte Methoxygruppen leicht verseift werden und eine solche bei der besprochenen Dinitroveratrylsäure vorliegt, kann die Konstitution der 5,6-Dinitrovanillinsäure als sicher angenommen werden.

## Versuche.

### I. Nitrierung des Eugenols.

#### 5-Nitroeugenol und 5-Nitroeugenolkalium.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde nach Weselsky und Benedikt gearbeitet, die das Eugenol in

<sup>1</sup> Tieman und Matsumoto, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 9, 938 (1876).

<sup>2</sup> Wegscheider und Klemenc, Monatshefte für Chemie, 31, 714 (1910).

Äther nitrierten.<sup>1</sup> Die im Laufe der vorliegenden Arbeit zahlreich angestellten Versuche ließen erkennen, daß die Ausbeute an Nitro Eugenol bei weitem keine nahezu quantitative ist, wie die beiden Autoren angeben. Man erhält sehr oft, wenn genau die von diesen vorgeschriebene Arbeitsweise eingehalten wird, zirka 15 bis 20% reines Nitro Eugenolkalium, einige Male blieb eine Nitrierung überhaupt aus. In seltenen Fällen ergab die Nitrierung 70% Kaliumsalz, was besonders dann der Fall war, wenn am Rückflußkühler gekocht wurde.<sup>2</sup> Die schließliche Arbeitsweise war folgende:

10 g Eugenol wurden in 500  $cm^3$  Äther gelöst und tropfenweise 4  $cm^3$  rote rauchende Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.52) hinzugegeben und, wenn nach einiger Zeit keine Rotfärbung des Äthers eintritt,  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach 24 Stunden wird mit berechneter Menge methylalkoholischer Kalilauge die unverbrauchte Salpetersäure (bei angenommenem glatten Verlauf) ausgefällt. Vom abgeschiedenen, durch Harze braun gefärbten Salpeter wird abfiltriert und im Filtrat durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion das Nitro Eugenolkalium ausgefällt. Bei dieser Neutralisation fällt das unveränderte Eugenol nicht oder nur spurenweise aus. Das gewonnene Produkt ist nicht rein. Ich löste es in Wasser, erwärmte auf 30° und leitete in die rote Lösung Kohlensäure ein. Etwa 70% des in Lösung befindlichen Nitro Eugenols werden in gelben bis rötlichen Nadeln von der Kohlensäure gefällt. Die Mutterlauge wird ausgeäthert, mit der getrockneten ätherischen Lösung wird hierauf die Kohlensäurefällung ausgekocht. Bis auf 10% eines roten krystallinischen Stoffes, von welchem abfiltriert wird, wird alles leicht aufgelöst. Aus dem klaren Ätherfiltrat wird durch alkoholische Kalilauge reines Nitro Eugenolkalium gefällt.

Das reine Nitro Eugenolkalium löst sich in siedendem Alkohol ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Erkalten als rotes Krystallmehl aus. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung wird infolge von Hydrolyse Nitro Eugenol ausgeschieden.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 388 (1882).

<sup>2</sup> Ibidem. Wegscheider und Klemenc, 31, 732 (1910).

Der rote, krystallinische, in Äther unlösliche Rückstand ist eine Doppelverbindung (saures Salz) zwischen je einem Molekül 5-Nitro Eugenolkalium und 5-Nitro Eugenol. Dieser Stoff zersetzt sich bei 215°. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wird daher von starker Salzsäure, welche die Löslichkeit nicht beträchtlich erhöht, nur sehr langsam zu Nitro Eugenol zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird das Doppelsalz zerlegt; nach dem Erkalten erhält man 5-Nitro Eugenol. Auch gegen verdünnte Lauge ist das Salz bei Zimmertemperatur beständig.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Produktes spricht für die Doppelverbindung.

0·3360 g gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0625 g  $K_2SO_4$ .

Gef. K 8·36 $\frac{0}{10}$ ; ber. für  $C_{20}H_{21}O_8N_2K$ , K 8·57 $\frac{0}{10}$ ; ber. für  $C_{10}H_{10}O_4NK$ , K 15·78 $\frac{0}{10}$ .

Diese Doppelverbindung läßt sich aus Alkohol (96 $\frac{0}{10}$ ), in welchem sie in der Siedehitze mäßig löslich ist, nicht umkrystallisieren, sondern es tritt Zersetzung ein. Nach dreimaligem Lösen in siedendem Alkohol und Auskrystallisierenlassen wird schon 5-Nitro Eugenolkalium ganz rein ausfallen.

I.	0·3150 g	gaben nach dem ersten	Umkrystallisieren	0·0825 g	$K_2SO_4$ .
II.	0·2696 g	»	»	zweiten	» 0·0831 g »
III.	0·2842 g	»	»	dritten	» 0·0975 g »
IV.	0·2988 g	»	»	vierten	» 0·1030 g »

Gef. K I. 11·77, II. 13·83, III. 15·44, IV. 15·46 $\frac{0}{10}$ ; ber. für  $C_{20}H_{21}O_8N_2K$ , K 8·57 $\frac{0}{10}$ ; ber. für  $C_{10}H_{10}O_4NK$ , K 15·78 $\frac{0}{10}$ .

In den Mutterlagen findet sich 5-Nitro Eugenol vor.

Die Methylierung des Doppelsalzes mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung und Oxydation des entstandenen Öles gibt die 5-Nitroveratrumssäure.

Wird in die wässrige Lösung des 5-Nitro Eugenolkaliums 5-Nitro Eugenol eingetragen, so werden große Mengen davon gelöst. Es krystallisieren dann glänzende, rote Nadeln der Doppelverbindung aus. Die Analyse ist nach dem Auskochen der Nadeln mit Äther gemacht worden.

0·3701 g gaben 0·0723 g  $K_2SO_4$ .

Gef. K 8·76 $\frac{0}{10}$ ; ber. für  $C_{20}H_{21}O_8N_2K$ , K 8·57 $\frac{0}{10}$ .

Diese Bildungsweise erklärt die Entstehung der Doppelverbindung bei der Kohlensäurefällung des 5-Nitro Eugenols aus seinem Kaliumsalz.

Ähnliche Doppelverbindungen gibt das *p*-Nitrophenol, wenn es aus der wässrigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt wird.<sup>1</sup> Salkovsky<sup>2</sup> erhielt bei der Neutralisation, Monnet und Benda<sup>3</sup> bei der Kohlensäurefällung aus dem Alkalisalz des *p*-Nitrophenols ein und dieselbe Doppelverbindung. Nevil V. Sidgwick<sup>4</sup> fand, daß sich Phenole besonders leicht in den wässrigen Lösungen ihrer Salze lösen, was auf Bildung von Verbindungen schließen läßt. Der Fall der Doppelverbindung beim 5-Nitro Eugenol dürfte dafür ein Beweis sein.

Wird die Lauge des unreinen 5-Nitro Eugenols, welcher, wie oben angegeben, mit Äther die letzten Mengen des Nitro Eugenols entzogen wurden, mit Salzsäure angesäuert, so fällt ein pulveriger, bei 280° sich zersetzender Stoff aus. Der Aschengehalt ist durch Abrauchen mit Schwefelsäure zu 5.4% gefunden worden. Derselbe ist in Alkohol schwer, in Alkalien leicht mit braunroter Farbe löslich.

### 5-Nitro Eugenolmethyläther.

Die Methylierung des 5-Nitro Eugenolkaliums wurde nach der von Zincke und Francke<sup>5</sup> angegebenen Vorschrift ausgeführt. Die Aufarbeitung ist abgekürzt worden. Die genannten Autoren destillieren das gebildete Nitromethyleugenol mit Wasser über und, da jenes sehr langsam übergeht, ist es besser, diese Wasserdampfdestillation zu umgehen, was bei der Methylierung von reinem 5-Nitro Eugenolkalium ohne Nachteil geschehen kann. Das methylierte Produkt wird nach dem Verreiben von überschüssigem Jodmethyl und Alkohol mit viel Wasser versetzt. Das in Äther aufgenommene Öl wird mit Kali-

<sup>1</sup> Fritzsche, Ann. Chem. Pharm., 110, 160 (1859).

<sup>2</sup> Beilstein, Handbuch, Bd. II, 682 (1896).

<sup>3</sup> Bull. soc. chim. [3], 19, 690 (1897).

<sup>4</sup> Proceed. Chem. Soc., 26, 60 bis 61; Chem. Zentr. (1910), I, 1828.

<sup>5</sup> Ann. Chem. Pharm., 293, 190 (1896).

lauge gewaschen und nach dem Abdestillieren des Äthers ist es zur Oxydation genügend rein.

Glatter gelingt die Methylierung des in Äther gelösten 5-Nitro Eugenols mit Diazomethan. Mit Dimethylsulfat gelingt sie schwer.

### Die Oxydation des 5-Nitro Eugenols. 5-Nitrohomovanillinsäure.

Diese gelingt mit Kaliumpermanganat nur beim Acetylprodukt in essigsaurer Lösung.<sup>1</sup> Zur Darstellung des Acetylproduktes wurde 5-Nitro Eugenol mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure acetyliert.<sup>2</sup>

5 g 5-Nitroacetyleneugenol (Schmelzpunkt 61°) wird in 2 l Wasser, welches mit 5 g Eisessig angesäuert ist, eingetragen und auf 70 bis 90° am Wasserbad erwärmt. Dazu werden 12 g Kaliumpermanganat, gelöst in 1 l heißem Wasser partienweise zufließen gelassen, wobei für eine gute Verteilung des geschmolzenen 5-Nitroacetyleneugenols zu sorgen ist. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wird auf etwa 1 l eingedampft, mit Kalilauge alkalisch gemacht und weiter auf 100 cm<sup>3</sup> eingengt. Beim Ansäuern fällt die 5-Nitrohomovanillinsäure in gelben Flocken aus. Die Ausbeute an reiner Säure ist 60% der theoretisch erwarteten. Die Mutterlauge kann vernachlässigt werden.

Die Säure ist in der Regel mit mehr oder weniger 5-Nitrovanillinsäure verunreinigt und kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Bei Oxydationen des 5-Nitroacetyleneugenols, die nicht glatt verlaufen sind, bei denen neben der 5-Nitrohomovanillinsäure eine größere Menge 5-Nitrovanillinsäure entstanden ist, wird zweckmäßig Methylalkohol zum Umkrystallisieren verwendet, in welchem die 5-Nitrovanillinsäure leichter löslich ist.

Das reine Produkt krystallisiert aus heißem Wasser in langen, drüsenförmig angeordneten, krystallwasserfreien gelben Nadeln, welche bei 217° unter Zersetzung schmelzen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 392 (1882).

<sup>2</sup> Ebenda, 3, 391 (1882).

Die 5-Nitrohomovanillinsäure ist in kaltem Wasser wenig, in Methylalkohol mäßig löslich, in beiden Fällen bedeutend leichter bei der Siedetemperatur; Alkalien lösen sie mit blutroter Farbe auf.  $\text{FeCl}_3$  gibt keine Farbenreaktion. Das Ammoniumsalz — durch Eindampfen der Säure, gelöst in überschüssigem Ammoniak gewonnen — ist in Wasser mäßig löslich, die wässrige Lösung desselben gibt mit  $\text{AgNO}_3$  sofort einen Niederschlag; Kupfersalze, Uranyl nitrat erzeugen keine Fällungen.

Die Analyse des bei  $100^\circ$  getrockneten Produktes stimmt auf die 5-Nitrohomovanillinsäure.

I. 0·2070 g gaben 0·3586 g  $\text{CO}_2$ , 0·0705 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0·2042 g gaben 0·3567 g  $\text{CO}_2$ , 0·0759 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C I. 47·24, II. 47·64; H I. 3·80, II. 4·16%; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$ , C 47·55, H 4·00%.

Wird die Oxydation in einer kleineren Wassermenge ausgeführt, so ist die Ausbeute an unreiner 5-Nitrohomovanillinsäure bedeutend kleiner, relativ wird jedoch auch nicht mehr 5-Nitrovanillinsäure erhalten.

Eine Oxydation des 5-Nitroacetylenols in der doppelten bis dreifachen Menge Eisessig ausgeführt, liefert weniger 5-Nitrohomovanillinsäure, dagegen mehr 5-Nitrovanillinsäure.

### 5-Nitrohomovanillinsäuremethylester.

5-Nitrohomovanillinsäure wird in absolutem Methylalkohol gelöst, die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas bei Zimmertemperatur gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen wird im Vakuum eingedampft und der verbleibende, gelb gefärbte Ester aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Der 5-Nitrohomovanillinsäuremethylester krystallisiert aus Methylalkohol in der Regel in gelben, filzigen Nadeln mit dem Schmelzpunkt  $101$  bis  $102^\circ$ . Mit demselben Schmelzpunkt krystallisieren zuweilen aus Methylalkohol gelbe Blättchen. In Benzol ist der Ester sehr leicht löslich. Mit Wasser wird er schnell verseift.

Die Analyse wurde mit der vakuumtrockenen Substanz gemacht.

- I. 0·2409 g gaben 0·4372 g CO<sub>2</sub>, 0·1009 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2278 g gaben 0·4148 g CO<sub>2</sub>, 0·0998 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·2238 g gaben nach Zeisel 0·4323 g AgJ.

Gef. C I. 49·49, II. 49·66; H I. 4·69, II. 4·91; OCH<sub>3</sub> 25·52<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C 49·77, H 4·60, OCH<sub>3</sub> 25·73<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### 5-Nitrohomoveratrumsäure.

Die 5-Nitrohomoveratrumsäure wird durch Methylierung der 5-Nitrohomovanillinsäure erhalten.

Der 5-Nitrohomovanillinsäuremethylester wurde in wenig Äther gelöst und mit methylalkoholischer Kalilauge das purpurrote Salz ausgefällt.

1 Gewichtsteil dieses Salzes wird in zirka 10 Teilen Methylalkohol, dem eine Spur Wasser zugesetzt ist, gelöst und mit Jodmethyl im Überschuß mehrere Tage bis zum Verschwinden der roten Farbe gekocht. Nach dem Vertreiben von Jodmethyl, Alkohol und Trocknen im Vakuum, wird mit Benzol ein Öl ausgekocht, welches nicht krystallisierte und jedenfalls zum größten Teil aus dem 5-Nitrohomoveratrumsäuremethylester besteht. Da eine Reigung des Öles aussichtslos ist, habe ich dasselbe mit Kalilauge sehr vorsichtig verseift. Wie die Rotfärbung der alkalischen Lösung anzeigt, ist die Methylierung keine vollständige gewesen. Beim Ansäuern wird ein Säuregemisch erhalten. Mit Benzol kann es getrennt werden; die 5-Nitrohomoveratrumsäure ist in siedendem Benzol leicht löslich und wird mit Petroläther daraus gefällt, die 5-Nitrohomovanillinsäure ist in Benzol dagegen schwer löslich. Schließlich wird die 5-Nitrohomoveratrumsäure aus Wasser umkrystallisiert.

Bedeutend rascher und reiner wird die 5-Nitrohomoveratrumsäure aus der 5-Nitrohomovanillinsäure erhalten, wenn man sie mit Diazomethan methyliert und das entstandene Öl mit Kalilauge verseift.

Dimethylsulfat bewirkt in alkalischer Lösung weder eine Methylierung der Säure noch des Esters.

Die 5-Nitrohomoveratrumsäure ist ein schwach gelb gefärbter, zum Teil in deutlichen Nadeln (aus Wasser) krystallisierender Stoff, welcher beim Erwärmen unter Wasser zuerst schmilzt, sich dann löst und beim Erkalten meistens wieder als

Öl ausfällt, das bald krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 113 bis 114°. Die alkalische Lösung der Säure ist nur sehr wenig gelb gefärbt. Eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  einen weißen, mit  $\text{CuSO}_4$  einen hellgrünen Niederschlag.

Die Verbrennung der vakuumtrockenen Substanz stimmt auf die 5-Nitrohomoveratrumsäure.

0·2330 g gaben 0·4235 g  $\text{CO}_2$ , 0·0925 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 49·57, H 4·44<sub>0</sub>; ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , C 49·77, H 4·60<sub>0</sub>.

### Oxydation des 5-Nitro Eugenolmethyläthers.

#### 1. Oxydation in essigsaurer Lösung.

12 g 5-Nitro Eugenolmethyläther werden in 2 l Wasser mit 11 g Eisessig verteilt, am siedenden Wasserbad durch langsames, erst nach dem Verschwinden der roten Farbe erfolgende Zufließenlassen von 29 g  $\text{KMnO}_4$ , gelöst in 1 l Wasser, oxydiert. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wird die Lösung eingengt. Beim Erkalten fällt als erster Anteil die 5-Nitroveratrumsäure aus, beim weiteren Eindunsten beginnt sich die 5-Nitrohomoveratrumsäure in Öltropfen abzusondern. In vorliegendem Versuch erhielt man 3·4 g 5-Nitroveratrumsäure und zirka 1 g 5-Nitrohomoveratrumsäure, welche identisch ist mit dem Methylierungsprodukt der 5-Nitrohomovanillinsäure, wie aus dem Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt folgte.

Es dürfte bei Wahl einer größeren Verdünnung die Oxydation eine bessere Ausbeute an 5-Nitrohomoveratrumsäure ergeben.

#### 2. Oxydation in alkalischer Lösung.

Diese Oxydation führten Zincke und Franke<sup>1</sup> aus, ohne nähere Angaben darüber zu machen; die Ausbeuten an der Nitroveratrumsäure können sehr wechselnd sein.

Das aus 20 g reinem Nitro Eugenolkalium durch Methylierung gewonnene Öl wird in 2·5 l Wasser bei 80° mit 40 bis

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 293, 190 (1896).

45 g Kaliumpermanganat, gelöst in 1 l Wasser, oxydiert, vom Braunstein abfiltriert und auf 300  $cm^3$  eingengt. Beim Ansäuern wird fast reine 5-Nitroveratrumsäure erhalten. Ausbeute 50 bis 60% der Theorie.

## II. Verhalten der 5-Nitroveratrumsäure gegen Anilin.

### 5-Nitrovanillinsäure und 6-Nitroguajakol.

1.5 g 5-Nitroveratrumsäure werden mit 15 g Anilin  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht und hierauf noch heiß in stark salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Es scheidet sich ein flockiger schwarzer Niederschlag aus, von welchem abfiltriert wird. Beim Verreiben mit Ammoniak wird diesem etwas 5-Nitrovanillinsäure entzogen. Das Filtrat wird ausgeäthert, der Ätherrückstand gibt mit Kalilauge verrieben eine tief blutrote Lösung; etwa 0.1 g eines pechartigen Stoffes werden nicht gelöst. Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung werden gelbe Nadeln gefällt, welche mit dem Produkt der Ausätherung der kohlensauren Lösung vereinigt werden. Es liegt 6-Nitroguajakol vor. Nach dem Ausäthern der kohlensauren Lösung wird mit Salzsäure angesäuert; es fällt in gelben Flocken die 5-Nitrovanillinsäure aus. Gewicht 0.7 g. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser wird der konstante Schmelzpunkt 216° erhalten. Der Schmelzpunkt der 5-Nitrovanillinsäure liegt nach Weselsky und Benedickt<sup>1</sup> bei 202°; Bentley<sup>2</sup> gibt 216 bis 216.5, Vogel<sup>3</sup> 210° an.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Produktes spricht für die 5-Nitrovanillinsäure.

0.2479 g gaben 0.4100 g  $CO_2$ , 0.0722 g  $H_2O$ .

0.2099 g gaben nach Zeisel 0.2241 g AgJ.

Gef. C 45.10, H 3.23;  $OCH_3$  14.09%; ber. für  $C_8H_7O_6N = C_7H_4O_5N(OCH_3)$ , C 45.07, H 3.28,  $OCH_3$  14.55%.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 3, 392 (1882).

<sup>2</sup> Am., 24, 178 (1900); Chem. Zentralbl. (1900), II, 566.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 389 (1899).

Wird Anilin länger als  $\frac{1}{2}$  Stunde einwirken gelassen, so ist die Ausbeute an 5-Nitrovanillinsäure kleiner; es bildet sich etwas mehr 6-Nitroguajakol und schwarze, in Alkali unlösliche Massen.

Die leichte Abspaltbarkeit einer Methylgruppe mit Anilin bei der 5-Nitroveratrumsäure veranlaßte zu untersuchen, ob sich dieselbe gegen konzentrierte Salzsäure bei etwa  $100^{\circ}$  ähnlich verhält. Der Versuch zeigte, daß keine Einwirkung vor sich geht, denn ein 15stündiges Erhitzen der Substanz in konzentrierter Salzsäure im Chlorwasserstoffstrom am Wasserbad veränderte sie nicht.

Man kann in diesem Versuch keinen genügenden Beweis dafür sehen, daß Anilin ein stärker methylabspaltendes Agens ist als die konzentrierte Salzsäure, denn die Temperaturen der Einwirkung sind verschieden; bei der Salzsäure etwa  $100^{\circ}$ , im anderen Falle die Siedetemperatur des Anilins. Nicht zuletzt kommt in Betracht, daß die Salzsäure die Substanz nicht erheblich löst, während sie von Anilin aufgelöst wird.

Das aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure gefällte Produkt kann nur ein Nitroguajakol sein. Es wurde in der Regel durch Ausätherung der kohlensauren Lösung erhalten, da seine Löslichkeit in Wasser ziemlich groß ist. Ausbeute zwischen 5 bis  $10\%$ . Dieses 6-Nitroguajakol löst sich in Wasser leicht, schwer in Petroläther auf und besitzt einen stark hervortretenden Phenolgeruch. Es sublimiert schon wenige Grade über den Schmelzpunkt in weichen gelben Nadeln, die bei  $62^{\circ}$  schmelzen.

Die Analyse eines aus einem Bad von  $80^{\circ}$  erhaltenen Sublimates stimmt auf das Mononitroguajakol.

0·2061 g gaben 0·3739 g  $\text{CO}_2$ , 0·0759 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Geft. C 49·47, H 4·07%; ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ , C 49·68, H 4·18%.

Von den vier möglichen Mononitroguajakolen waren zwei noch fraglich; das 6-Nitroguajakol (1-Oxy-2-Methoxy-6-Nitrobenzol) und das 3-Nitroguajakol (1-Oxy-2-Methoxy-3-Nitrobenzol). Barbier<sup>1</sup> schreibt seinem Mononitroguajakol vom Schmelzpunkt  $103^{\circ}$  — dessen Darstellung anderen Autoren

<sup>1</sup> Bull. soc. chim., 21, 562 (1899).

nicht gelang — erstere Konstitution zu; es kann aber infolge des abweichenden Schmelzpunktes nur ein 3-Nitroguajakol sein. Dagegen hatte Komppa<sup>1</sup> wahrscheinlich das 6-Nitroguajakol in den Händen, mindestens folgt dies aus dem Schmelzpunkt, welcher dem von mir gefundenen sehr nahe liegt.

### 5-Nitrovanillinsäuremethylester.

Die 5-Nitrovanillinsäure wird in etwas mehr Methylalkohol als zum Lösen notwendig ist, aufgelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Noch vor der Sättigung tritt Abscheidung von gelben Nadeln ein. Der Methylester hat nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, den Schmelzpunkt 154 bis 155°. Er krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, platten, gelben Nadeln, die von Alkalien mit roter Farbe gelöst werden.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0·2320 g gaben nach Zeisel 0·4546 g AgJ.

II. 0·1719 g gaben nach Zeisel 0·3357 g AgJ.

Gef. OCH<sub>3</sub> I. 25·89, II. 25·80%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub> 27·32%.

Konstitution. Zu Vergleichszwecken habe ich die 5-Nitrovanillinsäure nach Vogel<sup>2</sup> dargestellt. Man erhält eine Säure, welche schwer zu reinigen ist; der schließliche Schmelzpunkt war 212° (Vogel, 210°), also um 4° niedriger als der der 5-Nitrovanillinsäure aus 5-Nitroveratrumsäure. Der Mischschmelzpunkt beider lag bei 214°, so daß die Identität zweifellos ist. Der Methylester der beiden auf verschiedene Weise gewonnenen Säuren schmilzt bei 154 bis 155° gleich hoch; der Mischschmelzpunkt gibt keine Depression.

### Verhalten der 5-Nitroveratrumsäure gegen starke Kalilauge.

Wird die 5-Nitroveratrumsäure mehrere Stunden mit starker Lauge gekocht, so bemerkt man nach dieser Zeit eine

<sup>1</sup> Chem. Zentr. (1898), II, 1169.

<sup>2</sup> Siehe oben.

rote Lösung, während die ursprüngliche gelb gefärbt ist. Die Lösung läßt daher qualitativ auf eine Verseifung der Methoxygruppe schließen. Die Verseifung ist nicht vollständig, wie aus dem Vergleich der Färbung mit einer Lösung der 5-Nitrovanillinsäure in gleicher Menge Lauge und gleicher Konzentration folgte. Dasselbe bestätigte der Schmelzpunkt.

### III. Nitrierung der 5-Nitroveratrumsäure und des Methylesters.

#### 5, 6-Dinitroveratrumsäure.

I. 1 g 5-Nitroveratrumsäure wird in 1  $cm^3$  rote, rauchende Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) eingetragen, wobei keine erhebliche Einwirkung zu bemerken ist. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene mit Ammoniak verrieben. Ungelöst bleiben 0·2 g vom Schmelzpunkt 140°. Die ammoniakalische Lösung gibt beim Ansäuern 0·7 g 5, 6-Dinitroveratrumsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 193° schmilzt und mit der Säure aus dem 5, 6-Dinitroveratrumsäuremethylester keine Schmelzpunktsdepression gibt. Das in Ammoniak Unlösliche wurde aus Wasser umkrystallisiert; man erhält weiße Nadeln, die bei 143 bis 145° schmelzen; es ist das schon bekannte 3, 4, 5-Trinitroveratrol,<sup>1</sup> wie aus Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt folgte.

II. 1 g 5, 6-Dinitroveratrumsäuremethylester wird in 15  $cm^3$  Wasser verteilt und mit genau 1 Mol zirka  $\frac{1}{10}$  normaler Kalilauge durch tropfenweisen Zusatz, so daß nie eine starke alkalische Reaktion nachweisbar ist, bei 60° verseift. Man erhält eine schwach rötlich gefärbte Lösung, die beim Ansäuern 0·8 g noch unreine, bei 185 bis 187° schmelzende 5, 6-Dinitroveratrumsäure gibt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser werden etwas gelb gefärbte Blättchen erhalten, die bei 193°, jedoch unschärfer wie die unter I dargestellte Säure schmelzen.

<sup>1</sup> Vgl. Klemenc, Monatshefte für Chemie, 32, 457 (1911).

Die 5,6-Dinitroveratrumsäure ist in Wasser mäßig, in siedendem leichter löslich. Die wässrige Lösung gibt mit  $\text{FeCl}_3$  sofort einen weißen Niederschlag. Das Ammoniumsalz gibt mit  $\text{CuSO}_4$  einen nicht löslichen Niederschlag.

Die Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz spricht für eine Dinitroveratrumsäure.

0·1754 g gaben 0·2570 g  $\text{CO}_2$ , 0·0472 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·1657 g gaben nach Zeisel 0·2729 g AgJ.

Gef. C 39·96, H 3·01;  $\text{OCH}_3$  21·76 $^{0/10}$ ; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2(\text{OCH}_3)_2$ , C 39·69, H 2·96,  $\text{OCH}_3$  22·80 $^{0/10}$ .

Salze. Wird das Ammoniumsalz der Dinitroveratrumsäure auf 180 bis  $200^\circ$  erhitzt, so destilliert in die Vorlage der 5,6-Dinitroveratrumsäuremethylester<sup>1</sup> vom Schmelzpunkt 133 bis  $134^\circ$ . Es werden auch Nebenprodukte erhalten, die nicht gereinigt werden konnten.

Erhitzt man 1·2 g des roten Kaliumsalzes, welches mit 0·4 g CaO innig vermischt ist, im Ölbad auf 180 bis  $200^\circ$ , so bemerkt man in der Regel ein Schäumen, worauf die Masse zu einem braunen Kuchen zusammensintert. In die Vorlage destilliert etwas 5,6-Dinitroveratrumsäuremethylester.<sup>1</sup> Der Kölbcheninhalt wird mit Wasser digeriert und die Lösung filtriert. Beim Ansäuern fallen 0·8 g reine 5,6-Dinitrovanillinsäure vom Schmelzpunkt  $215^\circ$  (Zersetzung) aus.

### 5,6-Dinitroveratrumsäuremethylester.

Es werden 4 g 5-Nitroveratrumsäuremethylester in 10 g rote rauchende Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) bei  $60^\circ$  eingetragen. Der Ester löst sich sofort auf. Man läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $60^\circ$  stehen und gießt dann in Wasser. Der ausgeschiedene Stoff wird mit Ammoniak verrieben, der aber sehr wenig löst. Das Ungelöste wird aus Methylalkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Man erhält beim langsamen Ausfällenlassen lange weiße Nadeln, beim schnellen

<sup>1</sup> Über diese Umwandlungen vgl. J. Poljak und Goldstein in *Lieben-Festschrift*, p. 307 (1906).

Auskühlen der heißen Lösung ein glitzerndes Krystallmehl. Der konstante Schmelzpunkt liegt bei 133 bis 134·5°. Die Ausbeuten sind quantitativ.

Die Substanz wurde vor der Analyse im Vakuum getrocknet.

0·2665 g gaben 0·4084 g CO<sub>2</sub>, 0·0823 g H<sub>2</sub>O.

0·1710 g gaben nach Zeisel 0·4110 g AgJ.

0·2319 g gaben bei 744 mm und 20° 20·5 cm<sup>3</sup> N über KOH 1 : 1.

Gef. C 41·79, H 3·46; OCH<sub>3</sub> 31·76; N 10·09%; ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, C 41·94, H 3·52, OCH<sub>3</sub> 32·53, N 9·79%.

### 5, 6-Dinitrovanillinsäure.

Es werden 2·5 g 5,6-Dinitroveratrumsäuremethylester in Wasser eingetragen und zur siedenden Lösung wird ziemlich konzentrierte Kalilauge tropfenweise zugesetzt. Es ist dafür zu sorgen, daß kein großer Kaliüberschuß vorhanden ist, die Säure wird sonst weitgehend verändert. Bleibt die alkalische Reaktion längere Zeit bestehen, wird unterbrochen. Beim Ansäuern der blutroten Lösung fällt ein gelbes Pulver aus, das bei 205° unter heftiger Zersetzung schmilzt; Gewicht 0·75 g. Die Ausätherung der Lauge gibt ein in Wasser leicht lösliches Öl [1·43 g]; durch Lösen desselben in einer Benzol-Äthermischung und Abdunstenlassen des Äthers wird noch weiter 5,6-Dinitrovanillinsäure erhalten. Die Nebenprodukte sind nicht aufgearbeitet worden.

Beim Umkrystallisieren der 5,6-Dinitrovanillinsäure aus Wasser erhält man gelbe Blättchen, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben sind in heißem Wasser, Äther leicht, mäßig in kaltem Wasser und Benzol löslich. Die wässrige Lösung gibt mit FeCl<sub>3</sub> einen braunen Niederschlag.

Eine Verbrennung der Säure konnte wegen der starken Zersetzung beim Schmelzen nicht einwandfrei gemacht werden.

0·1866 g gaben 0·2490 CO<sub>2</sub>, 0·0350 g H<sub>2</sub>O.

0·1973 g gaben nach Zeisel 0·1900 g AgJ.

Gef. C 36·39, H 2·10; OCH<sub>3</sub> 12·73%; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>), C 37·20, H 2·35, OCH<sub>3</sub> 12·02%.

Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure kann die Säure nicht acetyliert werden.

Die 5,6-Dinitrovanillinsäure kann, wie oben angegeben ist, aus dem Kaliumsalz der 5,6-Dinitroveratrumsäure beim Erhitzen mit Kalk gewonnen werden. Man erhält ein reines Produkt mit guter Ausbeute.